

Family list

2 family member for:

JP9078059

Derived from 1 application.

1 ORGANIC THIN LAYER LIGHT-EMITTING ELEMENT

Publication info: **JP3630191B2 B2** - 2005-03-16

JP9078059 A - 1997-03-25

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

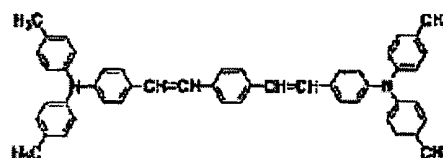
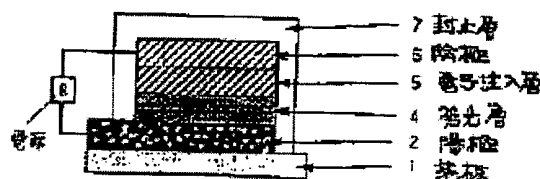
ORGANIC THIN LAYER LIGHT-EMITTING ELEMENT

Patent number: JP9078059
Publication date: 1997-03-25
Inventor: YAMAZAKI MASASHI; SHIRAISHI YOTARO; KURODA MASAMI; KAWAKAMI HARUO
Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD
Classification:
- international: C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C09K11/06; H05B33/14
- european:
Application number: JP19950233663 19950912
Priority number(s): JP19950233663 19950912

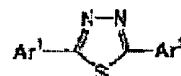
Report a data error here

Abstract of JP9078059

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic thin film light-emitting element for a variety of display devices excellent in mechanical and thermal stabilities and in electron injection properties without deterioration in continuous driving by admixing a specific thiazole to the electron-injecting layer or the luminescent layer. **SOLUTION:** Indium tin oxide(ITO) pattern is formed on the glass base plate 1 as an anode, the surface is washed, and the glass base plate is fitted to the base plate holder in the resistance-heating type vapor deposition apparatus. Then, the apparatus is evacuated into vacuum to bake the base plate at 150 deg.C, then the plate is cooled down to 50 deg.C to stabilize the temperature and the degree of vacuum and a diamine of formula I is heated with a resistance-heating type vaporizer to form the light-emitting layer 4. Subsequently, a thiazole of formula II ($Ar<1>$ and $Ar<2>$ are each an aryl or heterocyclic group which may be substituted) is similarly vaporized to form the electron injection layer 5, further MgIn alloy is vapor cometalized as a cathode 6. Finally, the multilayer product is sealed with a fluorine resin to form the seal layer 7 thereby giving the objective organic thin layer light-emitting element.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-78059

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) Int. Cl. ⁶

C09K 11/06

H05B 33/14

識別記号

9280-4H

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全12頁)

(21) 出願番号

特願平7-233663

(22) 出願日

平成7年(1995)9月12日

(71) 出願人

000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者

山崎 正志

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者

白石 洋太郎

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者

黒田 昌美

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人

弁理士 山口 巖

最終頁に続く

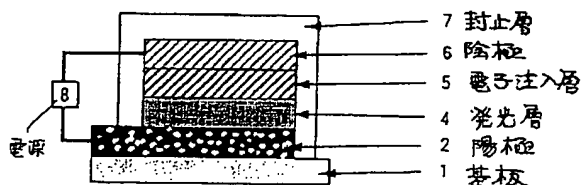
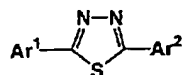
(54) 【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57) 【要約】

【課題】 薄膜の機械的熱的安定性および電子注入性が良好で連続駆動時の劣化が少ない有機薄膜発光素子を得る。

【解決手段】 一般式で示されるチアジアゾール系化合物を電子注入層5または発光層4に含有させる。

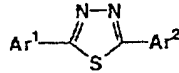
【化12】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式で表されるチアジアゾール系化合物を電子注入層または発光層に含有することを特徴とする有機薄膜発光素子。

【化1】



〔式中 Ar^1 , Ar^2 は置換基を有しても良いアリール基または複素環基を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、各種表示装置の発光源として用いられる有機薄膜発光素子に係り、特に電子注入層あるいは発光層に用いられる物質に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のブラウン管に代わるフラットディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が精力的に進められている。エレクトロルミネセンス素子（以下EL素子とする）もこうしたニーズに即するものであり、特に全固体の自発発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性により注目を集めている。

【0003】 現在実用化されているものは、発光層に主に ZnS/Mn 系を用いた無機材料からなるEL素子である。しかしながらこの種の無機EL素子は交流駆動であり、駆動電圧が200V程度以上と高いため、駆動方法が複雑となり製造コストが高い、また実用上十分な発光能を有する青色発光材料の開発が未だ見出されていないため、フルカラー化が困難であるなどの問題点を抱えている。

【0004】 これに対して、有機材料を用いた有機発光素子は、発光に必要な駆動電圧が大幅に低減でき、かつ各種発光材料の適応によりフルカラー化の可能性を十分に持つことから、近年研究が活発化している（例えば米国特許3,530,325号、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 135, 355(1986)）。その中でも発光効率を向上させる目的で陽極／正孔注入層／発光層／負極からなる積層型の有機薄膜発光素子に、特定有機化合物からなる発光層と特定有機化合物からなる正孔注入層の積層薄膜を用いて、10V以下の印加電圧で1,000cd/m²以上の輝度が得られたという報告（Appl. Phys. Lett., 51, 913, (1987), 特開昭57-51781号公報, 特開昭59-194393号公報）がなされて以来、研究に拍車がかけられた。

【0005】 また一層の性能向上を目指して、負極に用

いる金属材料を最適化した素子（特開昭63-264692号公報, 特開平2-15595号公報）、発光層として特定有機化合物からなるホスト材料中にレーザー色素をドープした素子（J. Appl. Phys., 65, 3610(1989), 米国特許4,769,292号）、特定有機化合物からなる電子注入層をさらに設けて陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／負極の積層型とした3原色の発光素子（Jpn. J. Appl. Phys., 27, 4, 713(1988)）などの試みがなされている。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように有機薄膜発光素子は高輝度発光、低電圧駆動、三原色発光などフルカラー表示デバイスの可能性を強く示唆しているものの、実用化には多くの課題が残されている。特に連続駆動時の特性劣化（詳しくは所謂ダークスポットの発生と成長に伴う表示品質の低下、輝度の経時変化）は解決せねばならない課題である。また他の表示方式と競合しうる消費電力、耐候性など諸性能の向上も課題として挙げられる。

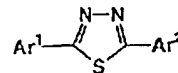
20 【0007】 これら諸問題の原因の一つとして、有機化合物を用いた薄膜の機械的熱的不安定性および光-電子的機能の不足が指摘されている（例えばIEICE Technical Report, OME-92-9(1992), 日本学振光電相互変換第125委第11回EL分科会資料, 7(1994)）。この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、薄膜状態での機械的熱的不安定性に優れる上に、光電変換能や電荷注入性／輸送能の良好な有機物質を提供することにより、連続駆動時の特性劣化の少ない有機薄膜発光素子を提供することにある。

30 【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的はこの発明によれば、下記一般式で表されるチアジアゾール系化合物を電子注入層または発光層に含有することにより達成される。

【0009】

【化2】



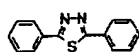
40 【0010】 〔式中 Ar^1 , Ar^2 は置換基を有しても良いアリール基または複素環基を表す。〕

一般式で表されるチアジアゾール系化合物の具体例がそれぞれ化学式(1)ないし化学式(91)に示される。

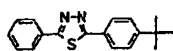
【0011】

【化3】

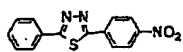
3



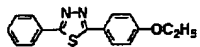
(1)



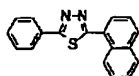
(3)



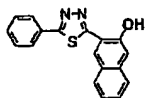
(5)



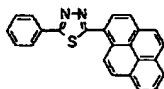
(7)



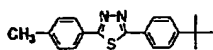
(9)



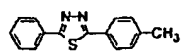
(11)



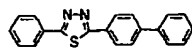
(13)



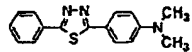
(15)



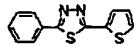
(2)



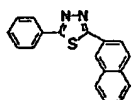
(4)



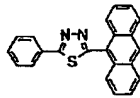
(6)



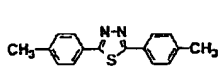
(8)



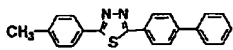
(10)



(12)



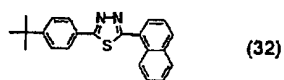
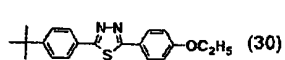
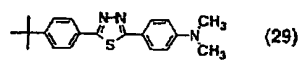
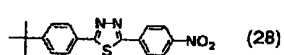
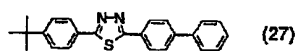
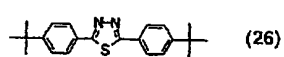
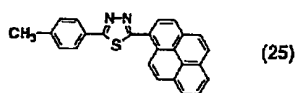
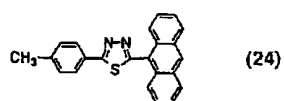
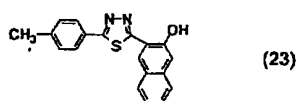
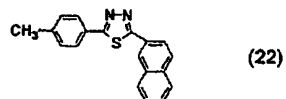
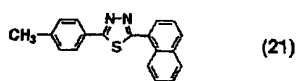
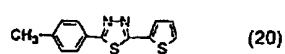
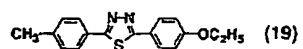
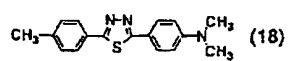
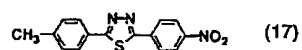
(14)



(16)

【 0 0 1 2 】

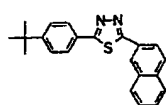
【 化 4 】



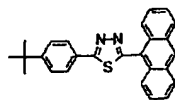
【 0 0 1 3 】

【 化 5 】

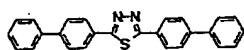
7



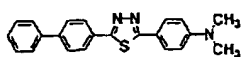
(33)



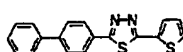
(35)



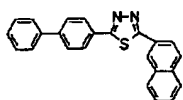
(37)



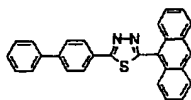
(39)



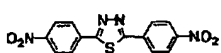
(41)



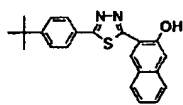
(43)



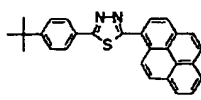
(45)



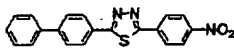
(47)



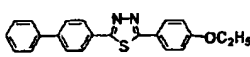
(34)



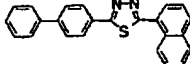
(36)



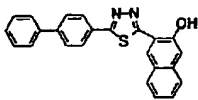
(38)



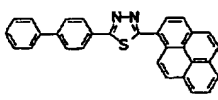
(40)



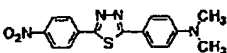
(42)



(44)



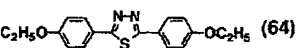
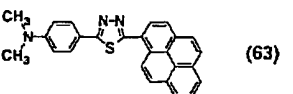
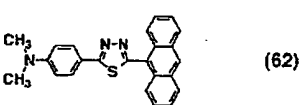
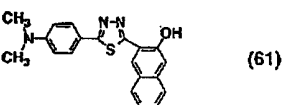
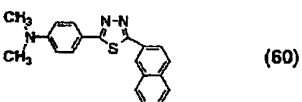
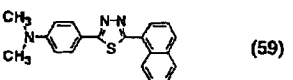
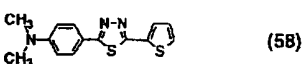
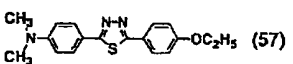
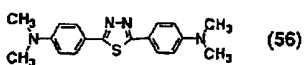
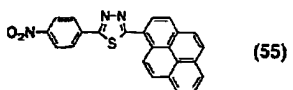
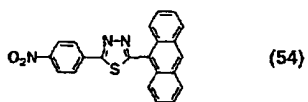
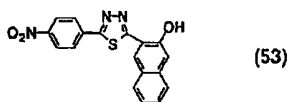
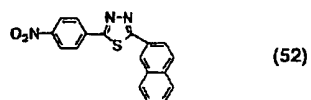
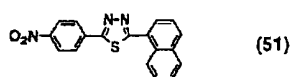
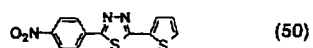
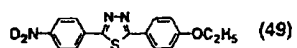
(46)



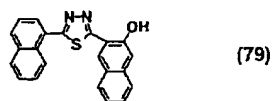
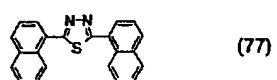
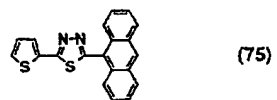
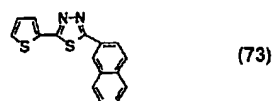
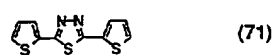
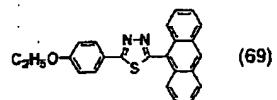
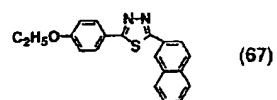
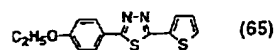
(48)

【 0 0 1 4 】

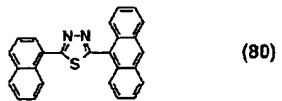
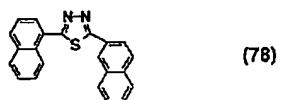
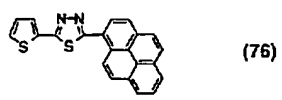
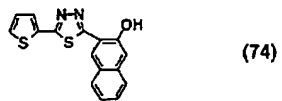
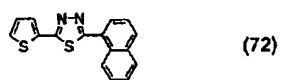
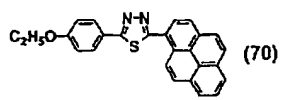
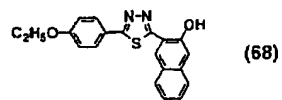
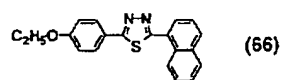
【 化 6 】



11

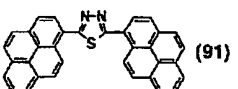
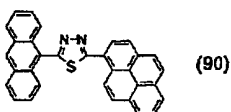
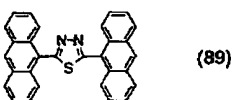
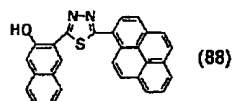
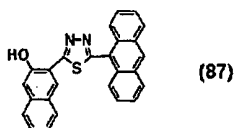
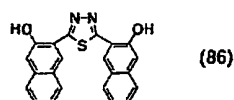
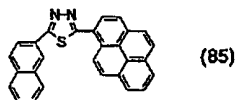
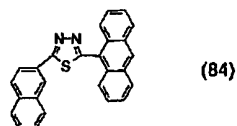
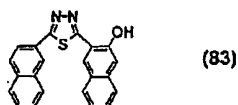
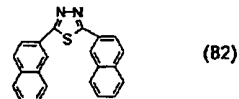
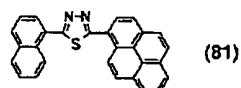


12



【 0 0 1 6 】

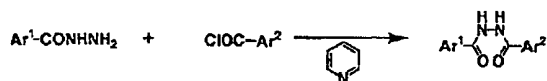
【 化 8 】



【0017】一般式に示したチアジアゾール系化合物は、例えばヒドラジド化合物と酸クロライド化合物をピリジン還流下に反応させて前駆体を合成し、次いで得られた前駆体とLawesson試薬をトルエン還流下に反応させる二段階反応で合成され、一般的な分離精製手法によって容易に精製することができる。

【0018】

【化9】



【0019】一般式に示されるチアジアゾール系化合物は電子注入層に用いたときに陰極から発光層への電子注入性／輸送能を向上させる。一般式に示されるチアジアゾール系化合物は発光層に用いたときに電子注入性／輸送能を向上させる。この際に発光物質としても機能するものがある。またチアジアゾール系化合物は融点および結晶化点が高く（結晶化点は125℃以上、融点は255℃以上）、熱に起因する凝集や結晶化が生じにくい。

【0020】

【発明の実施の形態】次にこの発明の実施例を図面に基づいて説明する。図1はこの発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。図2はこの発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。図3はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。

【0021】図4はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。上図で1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は発光層、5は電子注入層、6は陰極、7は封止層、8は電源である。基板1は有機薄膜発光素子の支持体であり、かつ発光を取り出す光学部材ともなるもので可視光に対して透明性が高いガラス、透明性樹脂等を用い、単一または複数の材料からなる積層体あるいは混合体、複合体であってもよい。

【0022】陽極2は効率良く正孔を注入し、低抵抗かつ可視光に対して透明性を有し、安定性が高いことが望ましい。陽極としては金属の半透膜、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化スズ、酸化亜鉛などの透明導電膜やポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子を用い、単一または複数種の材料からなる積層体あるいは混合体、複合体であってもよい。陽極の形成方法は抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、ゾルゲル、イオンプレーティングまたはキャスト、電解重合、化学重合法が用いられる。陽極の膜厚は、発光を取り出す

方向については透光性の見地から、発光波長領域での透過率が 80 % 以上となる範囲であることが望ましい。

【0023】正孔注入層 3 は正孔を効率良く輸送、注入することが必要で、可視光に対して透明であることが望ましい。正孔注入層には、イオン化ポテンシャルが大であり、且つ光学的エネルギーギャップが大である有機化合物、有機高分子化合物、無機高分子化合物等が用いられ、これらの少なくとも一つを積層体あるいは混合体、複合体として用いることができる。また正孔注入層には薄膜安定性等の他の機能性を付与し強化する目的で、他の化合物を含有せしめることもできる。正孔注入層の成膜方法としては抵抗加熱蒸着、分子線エビタキシー、スピコート、キャスト、LB 法が用いられるが、生産性見地から抵抗加熱蒸着法あるいはスピコート法が好ましい。素子の動作電圧を下げる必要から正孔注入層の電界が印加される方向の膜厚は 5nm ないし 100nm の範囲であることが好ましい。

【0024】電子注入層 5 は電子を効率良く輸送、注入することが必要で、可視光に対して透明であることが望ましい。電子注入層にはイオン化ポテンシャルが大であり、且つ電子親和力が大である有機化合物、有機高分子化合物、無機高分子化合物等が用いられ、これらの少なくとも一つを積層体あるいは混合体、複合体として用いることができる。また電子注入層には薄膜安定性等の他の機能性を付与し強化する目的で、他の化合物を含有せしめることもできる。電子注入層の成膜方法としては抵抗加熱蒸着、分子線エビタキシー、スピコート、キャスト、LB 法が用いられるが、生産性見地から抵抗加熱蒸着法あるいはスピコート法が好ましい。素子の動作電圧を下げる必要から、電子注入層の電界が印加される方向の膜厚は 5nm ないし 100nm の範囲であることが好ましい。

【0025】発光層 4 は正孔注入層 3 または陽極 2 から注入される正孔と、陰極 6 または電子注入層 5 から注入される電子との再結合により効率良く発光することが望ましい。発光層は、可視領域に発光帯を有する必要がある、一般的には近紫外から可視領域に蛍光帯を有しかつ高い蛍光量子効率を有する有機化合物、有機高分子化合物、無機高分子化合物等が用いられ、これらの少なくとも一つを積層体あるいは混合体、複合体として用いることができる。また電子注入層には薄膜安定性等の他の機能性を付与し強化する目的で、他の化合物を含有せしめることもできる。

【0026】特に上述の正孔注入層もしくは電子注入層に用いられる化合物の少なくとも一つを発光層に含有せしめるか、または上述の正孔注入性能または電子注入性能の電荷注入性能と発光性能を具備する物質を発光層に含有せしめることで、電荷注入性の良好な発光層とすることも可能である。発光層の成膜方法としては抵抗加熱蒸着、分子線エビタキシー、スピコート、キャスト

ング、LB 法などが用いられるが、生産性見地から抵抗加熱蒸着法またはスピコート法が好ましい。素子の動作電圧を下げる必要から、正孔注入層の電界が印加される方向の膜厚は 5nm ないし 100nm の範囲であることが好ましい。

【0027】陰極 6 は電子を効率良く有機層に注入することが必要である。陰極 6 としては仕事関数の小さい Mg, Ag, In, Ca, Sc, Al 等およびこれらの合金、複合体、積層体が用いられる。陰極の成膜方法としては抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ、イオンプレーティング法などが用いられる。封止層 7 は有機薄膜発光素子の最外層に位置し、素子への外部からの酸素、水分等の侵入を防止し、かつ陰極 6 の破損、剥離を抑制するための補強構造として機能する。封止層は、疎水性かつ酸素、水の透過性が低い薄膜を形成する有機化合物、有機高分子化合物、無機高分子化合物、金属酸化物、金属、無機非晶質の少なくとも一つを積層体あるいは混合体、複合体の形で用いる事ができる。封止層の形成方法としては抵抗加熱蒸着、分子線エビタキシー、スピコート、キャスト、LB、キャン封止法などが用いられるが、陰極 6 の酸化あるいは積層素子のガス吸収を最小限に抑える必要があるため、少なくとも 1 層以上の封止層を、陰極 6 の成膜直後に真空を破ることなく連続して成膜することが好ましい。

【0028】

【実施例】

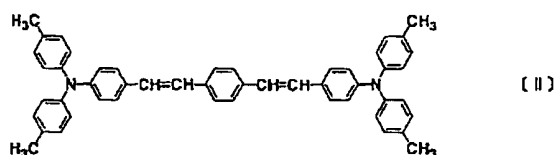
実施例 1

図 1 はこの発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。膜厚 1, 000 Å の ITO パターンを陽極 2 として設けた 50mm 角のガラス (NA45: NH テクノグラス製) 基板 1 を洗浄した後、抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに装着し約 10^{-4} Pa まで真空排気した後、150℃で 2 時間の基板ベーキングを行った。その後基板を 50℃まで冷却し、温度と真空度を安定させて成膜を開始した。

【0029】発光層 4 として化学式 II に示すジアミン化合物を、抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 3 Å/秒として 500 Å 厚さに形成した。続いて電子注入層 5 として化学式 14 に示すチアジアゾール系化合物を抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 1 Å/秒として 400 Å 厚さに形成した。さらに続いて陰極 6 として MgIn 合金 (In 含有率約 5 体積%) を共蒸着法により 2, 000 Å 厚さに形成した。さらに続いて封止層 7 としてフッ素樹脂をガラスウールに含浸させた試料を、抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 20 Å/秒として 5, 000 Å 厚さに形成した。以上の全成膜工程は、 5×10^{-4} Pa 以下の真空を維持して連続して行った。以上の方法で作製された積層試料を給電線を配したガラス容器内に装着し、窒素ガスで置換したのちに該容器を封じ切って最終封止をおこなった。

【 0 0 3 0 】

【 化 1 0 】



【 0 0 3 1 】 実施例 2

電子注入層として化学式 2 6 に示したチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 1 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

実施例 3

電子注入層として化学式 2 9 に示したチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 1 と同様にして有機薄膜発光

素子を作製した。

実施例 4

電子注入層として化学式 7 7 に示したチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 1 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

【 0 0 3 2 】 実施例 1 ~ 4 に従って作製した有機薄膜発光素子を直流電源に接続し、初期輝度を 100 cd/m^2 として 500 時間の連続駆動試験を実施した。各素子の発光色と、該試験開始時の輝度に対する終了時の輝度の保持率、および素子面積 4 mm^2 に対する非発光欠陥部（所謂ダークスポット）の面積率を表 1 に示す。

【 0 0 3 3 】

【 表 1 】

試 料	発光色	輝度保持率(%)	非発光欠陥部面積率(%)
実施例 1	緑色	50	2
実施例 2	緑色	63	< 1
実施例 3	緑色	58	< 1
実施例 4	緑色	52	3

【 0 0 3 4 】 発光スペクトルから得られた有機薄膜発光素子の発光は化学式 II に示すジアミン化合物に由来することが確認された。以上の結果から化学式 II に示すジアミン化合物は正孔注入性発光物質として機能していること、電子注入層 5 に用いたチアジアゾール系化合物は有機薄膜発光素子の薄膜安定性と電子注入性を良好にしていることがわかる。

実施例 5

図 2 はこの発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。

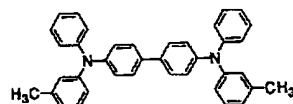
【 0 0 3 5 】 膜厚 1, 000 Å の ITO パターンを陽極 2 として設けた 5.0 mm 角のガラス (NA 45 : NH テクノガラス製) 基板 1 を洗浄した後、抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに装着し約 10^{-6} Pa まで真空排気した後、 150°C で 2 時間の基板ベーキングを行った。その後基板を 50°C まで冷却し、温度と真空度を安定させて成膜を開始した。

【 0 0 3 6 】 正孔注入層 3 として化学式 III に示すジアミン化合物を抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 3 Å/秒 として 500 Å 厚さに形成した。続いて発光層 4 として化学式 3 2 に示したチアジアゾール系化合物を抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 1 Å/秒 として 400 Å 厚さに形成した。さらに続けて陰極 6 として MgIn 合金 (In 含有率約 5 体積%) を共蒸着法により $2,000 \text{ Å}$ 厚さに形成した。さらに続けて封止層 7 としてフッ素樹脂をガラスウールに含浸させた試料を抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 20 Å/秒 として $5,000 \text{ Å}$ 厚さに形成した。以上の全成膜工程は、 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下の真空を維持して連続して行

った。以上のようにして作製された積層試料を給電線を配したガラス容器内に装着し、窒素ガスで置換したのちに該容器を封じ切って最終封止をおこなった。

【 0 0 3 7 】

【 化 1 1 】



【 0 0 3 8 】 実施例 6

発光層 4 として化学式 3 7 に示したチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 5 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

実施例 7

発光層 4 として化学式 4 7 に示したチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 5 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

実施例 8

発光層 4 として化学式 7 9 に示したチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 5 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

【 0 0 3 9 】 実施例 5 ~ 8 に従って作製した有機薄膜発光素子を直流電源に接続し、初期輝度を 100 cd/m^2 として 500 時間の連続駆動試験を実施した。各素子の発光色と該試験開始時の輝度に対する終了時の輝度の保持率および素子面積 4 mm^2 に対する非発光欠陥部（所謂ダークスポット）の面積率を表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

試 料	発光色	輝度保持率(%)	非発光欠陥部面積率(%)
実施例 5	青緑色	5 0	< 1
実施例 6	青色	5 3	< 1
実施例 7	緑色	5 9	2
実施例 8	緑色	4 8	3

【0041】発光スペクトルから得られた有機薄膜発光素子の発光はチアジアゾール系化合物に由来することが確認された。以上の結果からチアジアゾール系化合物は発光物質として機能していること、有機薄膜発光素子の薄膜安定性と電子注入性を良好にしていることがわかる。

実施例 9

図 3 はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。

【0042】膜厚 1, 000 Å の ITO パターンを陽極 2 として設けた 50 mm 角のガラス (NA 45 : NH テクノグラス製) 基板 1 を洗浄した後、抵抗加熱蒸着装置内の基板ホルダーに装着し約 10^{-6} Pa まで真空排気した後 150℃ で 2 時間の基板ベーキングを行った。その後基板を 50℃ まで冷却し、温度と真空度を安定させて成膜を開始した。

【0043】発光層 4 として化学式 II に示すジアミン化合物と、化学式 26 に示すチアジアゾール系化合物をそれぞれ別の抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度をそれぞれ約 3 Å/秒として同時共蒸着を行い、混合膜を 800 Å 厚さに形成した。続いて陰極 6 として MgIn 合金 (In 含有率約 5 体積%) を共蒸着法により 2, 000 Å 厚さに形成した。さらに続いて封止層 7 としてフッ素樹脂をガラスウールに含浸させた試料を抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 20 Å/秒として 5, 000 Å 厚さに形成した。以上の全成膜工程は、 5×10

$^{-6}$ Pa 以下の真空を維持して連続して行った。以上のようにして作製された積層試料を給電線を配したガラス容器内に装着し、窒素ガスで置換したのちに該容器を封じ切って最終封止を行った。

実施例 10

化学式 26 に示すチアジアゾール系化合物に替えて化学式 37 に示すチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 9 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

実施例 11

化学式 26 に示すチアジアゾール系化合物に替えて化学式 77 に示すチアジアゾール系化合物を用いる他は実施例 9 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

比較例 1

化学式 II で示されるジアミン化合物を抵抗加熱式蒸発源にて加熱し、成膜速度を約 4 Å/秒として 800 Å 厚さに形成して発光層 4 を形成する他は実施例 9 と同様にして有機薄膜発光素子を作製した。

【0044】実施例 9 ~ 11 および比較例 1 に従って作製した有機薄膜発光素子を直流電源に接続し、初期輝度を 100 cd/m^2 として 500 時間の連続駆動試験を実施した。各素子の発光色と該試験開始時の輝度に対する終了時の輝度の保持率、ならびに素子面積 4 mm^2 に対する非発光欠陥部 (所謂ダークスポット) の面積率を表 3 に示す。

【0045】

【表 3】

試 料	発光色	輝度保持率(%)	非発光欠陥部面積率(%)
実施例 9	緑色	4 3	< 1
実施例 10	緑色	4 0	2
実施例 11	緑色	4 9	< 1
比較例 1	緑色	(15) *	11

【0046】比較例 1 では最高輝度 35 cd/m^2 であったため、初期輝度 25 cd/m^2 として試験を実施した。発光スペクトルから得られた有機薄膜発光素子の発光は化学式 II に示すジアミン化合物に由来することが確認された。以上の結果から化学式 II に示すジアミン化合物は正孔注入性発光物質として機能していること、チアジアゾール系化合物は比較例 1 との対比から有機薄膜発光素子の薄膜安定性と電子注入性を良好にしていることがわかる。

【0047】

【発明の効果】この発明によれば一般式で表されるチアジアゾール系化合物を有機薄膜発光素子の電子注入層または発光層に含有するので、薄膜の機械的熱的安定性ととも電子注入性/輸送能が向上し、連続駆動時に特性劣化の少ない有機薄膜発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図 2】この発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図 3】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

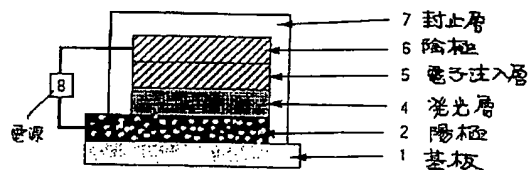
【図 4】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【符号の説明】

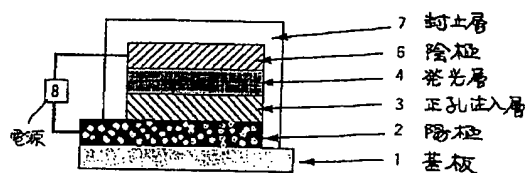
1 基板

2 陽極
3 正孔注入層
4 発光層
5 電子注入層
6 陰極
7 封止層
8 電源

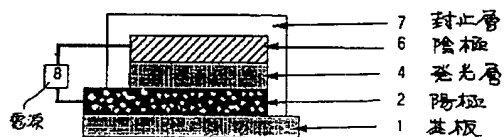
【図 1】



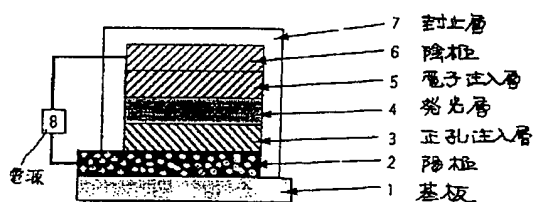
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 川上 春雄

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内